

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024852 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009325

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. August 2003 (22.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 40 028.8 27. August 2002 (27.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlen-
feldstr. 1, 37603 Holzminde (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MANSFELD, Gerd
[DE/DE]; Am Bue 1, 37632 Eschershausen (DE).
MÜLLER, Dirk [DE/DE]; Am Lahberg 4, 37586 Dassel
(DE). TACKE, Nadine [DE/DE]; Neue Str. 37, 37643
Negenborn (DE).(74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser
& Partner, Zusammenschluss Nr.15, Martinstr. 24, 28195
Bremen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/024852 A1

(54) Title: LOW-SULPHUR ODORANTS FOR LIQUID GAS

(54) Bezeichnung: SCHWEFELARME ODORIERMITTEL FÜR FLÜSSIGGAS

(57) Abstract: The invention relates to acrylic acid alkyl esters containing a low proportion of compounds containing sulphur and to their use for the odorisation of liquid gas. The invention also relates to a method for the odorisation of liquid gas and to liquid gas containing said mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Acrylsäurealkylester-Mischungen enthaltend einen geringen Anteil an schwefelhaltigen Verbindungen, deren Verwendung zur Odorierung von Flüssiggas, ein Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas und Flüssiggas enthaltend diese Mischungen.

Schwefelarme Odoriermittel für Flüssiggas

Die vorliegende Erfindung betrifft Acrylsäurealkylester-Mischungen enthaltend einen
5 geringen Anteil an schwefelhaltigen Verbindungen, deren Verwendung zur
Odorierung von Flüssiggas, ein Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas und
Flüssiggas enthaltend diese Mischungen.

Die Einsatzbereiche von Flüssiggas sind vielfältig. Beispielhaft seien die Ver-
10 wendung als Brenngas (beispielsweise als Campinggas, als Motorkraftstoff und
Autogas, in Gasfeuerzeugen, in Haushalt und Industrie), als Treibgas (z.B. für
Sprays) und als chemischer Rohstoff genannt.

Unter Gasodorierung versteht man den Zusatz geruchsintensiver, als Warn- oder
15 Alarmstoffe wirkender Substanzen (Odoriermittel) zu Gasen, die keinen Eigengeruch
aufweisen, d.h. zu ansonsten im Wesentlichen oder gänzlich geruchlosen Gasen.

Unter Flüssiggas werden allgemein Gase verstanden, die bei geringen Drücken und
bei 20°C in den flüssigen Zustand überführt werden können. Im engeren Sinne
20 besteht Flüssiggas (LPG, liquefied petroleum gas) im Wesentlichen aus Propan,
Propen, Butan und Buten. Im engeren Sinne werden unter Flüssiggas Propan und
n-Butan bzw. deren Mischungen verstanden, die daneben auch Anteile an
ungesättigten und/oder verzweigten Kohlenwasserstoffen wie Propen, Isobutan,
1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, oder Isobuten enthalten können. Die Anfor-
25 derungen an die Zusammensetzung von Flüssiggas sind in der DIN 51622 und dem
DVGW-Arbeitsblatt G 280 beschrieben (DVGW = Deutscher Verein des Gas- und
Wasserfaches e.V.).

Auf Grund seines hohen Reinheitsgrades ist das heute verwendete Flüssiggas an sich
30 nahezu geruchlos.

Wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotenzial auf.

5 Aus Sicherheitsgründen wird Flüssiggas deswegen durch Zusatz von geruchsintensiven Stoffen odoriert. Die Odoriermittel sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen auf Grund ihres aussergewöhnlich unangenehmen Geruchswunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. Das Odoriermittel muss nicht nur unangenehm und unverwechselbar riechen, sondern vor allem eindeutig einen Warngeruch darstellen. Daher darf der Geruch des odorierten Gases
10 dem Menschen nicht aus dem Alltag, z.B. aus Küche und Haushalt, geläufig sein.

Für Flüssiggas übliche Odoriermittel bestehen meist aus Einzelstoffen oder Mischungen von Einzelstoffen aus der Gruppe der Mercaptane oder Sulfide wie beispielsweise Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, tert.-
15 Butylmercaptan (TBM), Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid. Ethylmercaptan ist dabei das am meisten verwendete Odoriermittel für Flüssiggas.

Mercaptane sind für eine zuverlässige Odorierung von Flüssiggas hervorragend geeignet. Im Zuge eines sensibleren Umgangs mit der Umwelt ist jedoch zu beachten,
20 dass bei der Verbrennung derart odorierter Gase Schwefeloxide als Verbrennungsprodukte anfallen - landesweit einige hundert Tonnen pro Jahr. Andere bekannte Probleme der Mercaptane oder Sulfide sind Korrosion, Wechselwirkung mit Metalloberflächen (z.B. Adsorption an Gebindewandungen) oder die Unverträglichkeit von Metallkatalysatoren gegenüber diesen Verbindungen.

25 Da eine Reduzierung von Schwefelverbindungen angestrebt wird, wurden bereits Versuche unternommen, schwefelarme Odoriermittel zu entwickeln.

30 In JP-A 55-104393 ist beschrieben, dass Odoriermittel enthaltend ein Alkin und mindestens 2 Verbindungen gewählt aus einer Gruppe bestehend aus Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Allylmethacrylat, Ethylpropionat, Methyl-n-butyrt,

Methyl-iso-butytrat und Prenylacrylat, sowie gegebenenfalls tert.-Butylmercaptan, zur Odorierung von Brenngasen geeignet sind. Die Menge an Odoriermittel liegt gewichtsbezogen bei 50 ppm (mg / kg Gas), bevorzugt bei größer oder gleich 100 ppm. Die besten Ergebnisse bei LPG wurden mit Mischungen umfassend TBM erhalten.
5 Durch Zugabe von 2-Butin (50 ppm) zu einer Mischung aus Methylacrylat (50 ppm), Allylacrylat (100 ppm) und TBM (5 ppm) wurde eine bessere Odorierwirkung erzielt. Das beste Resultat zeigte eine Mischung aus 2-Butin (50 ppm), Allylmethacrylat (20 ppm), Methylacrylat (20 ppm), Methyl-n-butytrat (20 ppm), Methyl-iso-butytrat (20 ppm), Ethylpropionat (20 ppm) und TBM (5 ppm).

10 JP-B 51-034841 beschreibt, dass Ethylacrylat oder n-Valeriansäure alleine eingesetzt, auf Grund ihrer geruchlichen Eigenschaften, nicht ausreichend odorierend wirken. Die optimierte Mischung umfasste 50-90 Gew.-% Ethylacrylat, 10-50 Gew.-% n-Valeriansäure und optional Triethylamin. Eine Mischung bestehend aus 60 Gew.-%
15 Ethylacrylat und je 20 Gew.-% n-Valeriansäure und Triethylamin wurde einem gasförmigen Brenngas mit 10 mg/m³ zugesetzt.

Odoriermittel für Brenngase bestehend aus Ethylacrylat (70 Gew.-%) und tert.-Butylmercaptan (30 Gew.-%) sind aus JP-B 51-021402 bekannt. Diese Mischung
20 wurde einem gasförmigen Brenngas in einer Menge von 5 mg/m³ zugesetzt.

Geruchsstoffe zur Odorierung von Heizgasen bestehend aus a) 30-70 Gew.-% C₁-C₄-Alkylmercaptanen, b) 10-30 Gew.-% n-Valeraldehyd und/oder Isovaleraldehyd, n-Buttersäure und/oder Isobuttersäure sowie gegebenenfalls c) bis zu 60 Gew.-%
25 Tetrahydrothiophen sind in DE-A 31 51 215 beschrieben. Diese Odoriermittel wurden Heizgas in Mengen von 5-40 mg/m³ zugesetzt.

Mischungen enthaltend a) 1 Gewichtsanteil Dimethylsulfid, b) 0,8-3 Gewichtsanteile tert.-Butylmercaptan und c) 0,1-0,2 Gewichtsanteile tert.-Heptylmercaptan oder 0,05-
30 0,3 Gewichtsanteile tert.-Hexylmercaptan zur Odorierung von Brenngasen sind aus

JP-A 61-223094 bekannt. Diese Mischungen wiesen einen Geruch von tert.-Butylmercaptan auf, der mit dem Geruch von Stadtgas assoziiert wird.

5 Die Verwendung von Norbornen-Derivaten zur Brenngas-Odorierung ist aus JP-A 55056190 bekannt. LPG wurde mit 40 mg/kg mit einer Mischung aus gleichen Teilen 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen bzw. mit 50 mg/kg mit einer Mischung aus 80 Gew.-% 5-Ethyliden-2-norbornen und 20 Gew.-% Ethylacrylat versetzt.

10 Gemische zur Odorierung von Stadtgas enthaltend Norbornen oder ein Norbornen-Derivat und ein Verdünnungsmittel sind in DE-A 100 58 805 beschrieben.

Mischungen von C₄-C₇-Aldehyden und Schwefelverbindungen sind als Odoriermittel in JP-A 50-126004 beschrieben. Die Odorierung von 1 kg Propan wurde mit 50 mg
15 einer Mischung aus 60 Gew.-% Valeraldehyd und 40 Gew.-% n-Butylmercaptan durchgeführt. Valeraldehyd verstärkt dabei den Geruch des n-Butylmercaptans. In ähnlicher Weise wurde 2-Methylvaleraldehyd eingesetzt.

20 Dass Antioxidantien, insbesondere Phenol-Derivate, zur Stabilisierung von Mercaptan-haltigen bzw. von Alkylacrylat-haltigen Gasodoriermitteln geeignet sind, ist aus US-A 2,430,050 bzw. DE-A 198 37 066 bekannt.

Es wurden alternative schwefelarme Odoriermittel zur Odorierung von Flüssiggas gesucht.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend

- 30 A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;

- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₅-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄ Phenole, der C₇-C₁₄ Anisole oder der C₄-C₁₄ Pyrazine;
- D) gegebenenfalls ein Antioxidans

5

zur Odorierung von Flüssiggas.

10

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen zur Odorierung von Flüssiggas, ein Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas und Flüssiggase enthaltend die erfindungsgemäßen Mischungen.

15

Die Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acrylsäure-iso-pentylester und Acrylsäure-n-hexylester.

20

Bevorzugt sind Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-iso-butylester. Ganz besonders bevorzugte Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester sind Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Acrylsäure-n-butylester.

25

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten den niedermolekularen Acrylsäurealkylester und den höhermolekularen Acrylsäurealkylester bevorzugt im Gewichtsverhältnis von 9:1 - 1:9, vorzugsweise von 7:3 - 3:7, insbesondere 3:1 - 1:3.

30

Die Verbindungen aus der Gruppe A) sind in den erfindungsgemäßen Mischungen vorteilhafterweise zu 60-97 Gew.-%, bevorzugt zu 70-95 Gew.-% und besonders bevorzugt zu 80-95 Gew.-% enthalten.

Bei den Mercaptanen kann es sich beispielsweise um Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, n-Butylmercaptan, sek.-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, tert.-Butylmercaptan, n-Pentylmercaptan, Isopentylmercaptan, Neopentylmercaptan, n-Hexylmercaptan, Isohexylmercaptan, sek.-Hexylmercaptan, Neoheptylmercaptan, tert.-Hexylmercaptan, n-Heptylmercaptan, Isoheptylmercaptan, sek.-Heptylmercaptan, tert.-Heptylmercaptan, n-Octylmercaptan, Isooctylmercaptan, sek.-Octylmercaptan oder tert.-Octylmercaptan handeln.

Bei den Thiophenen handelt es sich vorteilhafter Weise um Thiophene die mit 1 bis 4, bevorzugt mit ein oder zwei, C₁-C₄ Alkyl- und/oder Alkoxygruppen substituiert sind. Bei den Thiophenen kann es sich auch um hydrierte Thiophene handeln, wobei Tetrahydrothiophen bevorzugt ist.

Bei den Sulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid, Diisobutylsulfid, Ethylmethylsulfid, Methyl-n-propylsulfid, Methylisopropylsulfid, Methylisobutylsulfid, Ethylisopropylsulfid oder Isobutylisopropylsulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Di-n-butylsulfid und Diisobutylsulfid.

Bei den Disulfiden kann es sich beispielsweise um Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid, Diisobutyldisulfid, Ethylmethylsulfid, Methyl-n-propyldisulfid, Methylisopropyldisulfid, Methylisobutyldisulfid, Ethylisopropyldisulfid oder Isobutylisopropyldisulfid handeln. Bevorzugt sind Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyldisulfid und Diisobutyldisulfid.

Die Verbindungen aus der Gruppe B) sind in den erfindungsgemäßen Mischungen typischerweise zu 1-40 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 2-30 Gew.-%, bevorzugt zu 3-15 Gew.-%, enthalten.

Bei den Norbornenen handelt es sich vorteilhafterweise um solche mit einem Molekulargewicht von kleiner oder gleich 130, bevorzugt sind Norbornen, 2,5-Norbornadien, 5-Ethyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen.

- 5 Bei den Carbonsäuren handelt es sich vorteilhafterweise um Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, n-Caprönsäure, Isocaprönsäure oder 2-Methylvaleriansäure.

- 10 Bei den Aldehyden handelt es sich vorteilhafterweise um Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, n-Valeraldehyd, Isovaleraldehyd, n-Capronaldehyd, Isocapronaldehyd oder 2-Methylvaleraldehyd.

- 15 Bei den Phenolen handelt es sich vorteilhafterweise um substituierte Phenole mit insgesamt ein oder zwei C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Alkoxygruppen. Bevorzugte Phenole sind 3-Methylphenol, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Isopropylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-Methoxyphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol und 2-Methyl-5-isopropylphenol. Besonders bevorzugt sind C₁-C₄-monoalkylierte Phenole.

- 20 Vorteilhafte Anisole sind Anisol, 2-Methylanisol, 4-Allylanisol oder 4-Methylanisol.

- Bei den Pyrazinen handelt es sich vorteilhafterweise um alkylierte und/oder acylierte Pyrazine. Vorteilhafte Pyrazine sind beispielsweise 2-Methylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2,3-Methylethylpyrazin, 5,2-Methylethylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin, 3,5,2-Dimethylethylpyrazin, 3,6,2-Dimethylethylpyrazin, 5,2,3-Methyldiethylpyrazin, Tetramethylpyrazin, 2,3-Methylacetylpyrazin oder 2-Acetylpyrazin. Bevorzugt sind Pyrazine mit insgesamt ein bis drei, besonders bevorzugt mit insgesamt ein oder zwei, C₁-C₄-Alkyl- und/oder C₁-C₄-Acylgruppen.

Die acylierten Pyrazine sind bevorzugt monoacyliert und weisen besonders bevorzugt eine Acetyl- oder Propionylgruppe auf, dabei bevorzugt sind monoacetylierte Pyrazine, insbesondere 2-Acetylpyrazin.

- 5 Die Verbindungen aus der Gruppe C) sind in den erfindungsgemäßen Mischungen typischerweise zu 1-40 Gew.-%, vorteilhafterweise zu 2-30 Gew.-%, bevorzugt zu 3-15 Gew.-%, enthalten.

- Vorteilhaft ist ein Gewichtsverhältnis der Komponenten B) zu den Komponenten C) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, bevorzugt im Bereich 2 : 1 bis 1 : 2 und besonders
10 bevorzugt 1,2 : 1 - 1 : 1,2.

- Dem erfindungsgemäßen Odoriermittel können beispielsweise zur Stabilitätserhöhung gängige Antioxidantien zugesetzt werden. Beispielfhaft sollen genannt werden
15 Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E, Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) phenolische Benzylamine, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Sorbinsäure, Hexamethylentetramin, tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol, α -Hydroxysäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure), Hydrochinonmono-
20 methylether. Bevorzugte Antioxidantien sind tert.-Butylhydroxytoluol (BHT, Jonol), tert.-Butylhydroxyanisol und Hydrochinonmonomethylether.

- Durch Zugabe von Antioxidantien wird insbesondere eine hohe Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Mischungen wie auch des odorierten Flüssiggases erreicht.
25 Lagerstabilitätstest haben gezeigt, dass der warnende Geruch der erfindungsgemäßen Mischungen über einen Zeitraum von 3 Monaten bei 20°C bzw. 14 Tagen bei 40°C (Brutschrank) weitgehend gleich bleibt.

- Es können einem Odoriermittel auch mehrere Antioxidantien zugesetzt werden.
30 Vorteilhafterweise enthalten die Odoriermittel ein, zwei oder drei Antioxidantien, bevorzugt sind ein oder zwei Antioxidantien.

Die Gesamtmenge an Antioxidantien im Odoriermittel liegt üblicherweise im Bereich 0,05 - 2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich 0,1 - 1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich 0,3 - 0,8 Gew.-%.

5

Die Menge an erfindungsgemäßen Odoriermittel bezogen auf das zu odorierende Flüssiggas liegt typischerweise im Bereich 5 - 100 mg/kg, bevorzugt 5 - 50 mg/kg, besonders bevorzugt 10 - 40 mg/kg und ganz besonders bevorzugt 12 - 30 mg/kg.

- 10 Der Warngeruch des erfindungsgemäß odorierten Flüssiggases wurde von einer Prüfergruppe auch bei einer Verdünnung von Flüssiggas in Luft im Bereich 1 : 200 - 1 : 2000 eindeutig wahrgenommen.

- 15 Durch die Anwesenheit der Komponenten C) in den erfindungsgemäßen Mischungen wurde ein besserer Warngeruch erreicht im Vergleich zu Mischungen, die lediglich die Komponenten A) und B) enthielten.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Mischungen enthaltend

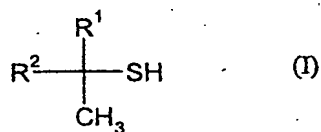
- 20 A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;
- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- 25 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₆-C₁₀ Phenole, der C₇-C₁₀ Anisole oder der C₄-C₁₀ Pyrazine;
- D) mindestens ein Antioxidans.

30

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend

A) Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester sowie gegebenenfalls einen weiteren Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;

5 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I).



10

wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

15 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Norbornen, 2,5-Norbornadien, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₁-C₄-monoacylierten
20 Pyrazine, der C₁-C₄-monoalkylierten Phenole;

D) mindestens ein Antioxidans.

Ganz besonders bevorzugte Mischungen bestehen im Wesentlichen aus

25

A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

B) tert.-Butylmercaptan;

- C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Norbornen, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Acetylpyrazin;
- 5 D) mindestens einem Antioxidans.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Sofern nicht anders angegeben beziehen sich alle Angaben auf das Gewicht.

10

Me-Ac: Methylacrylat; Et-Ac: Ethylacrylat; Bu-Ac: n-Butylacrylat; DEP: Diethylphthalat; EtSH: Ethylmercaptan; iPrSH: Isopropylmercaptan, TBM: tert.-Butylmercaptan, THM: tert.-Hexylmercaptan; THT: Tetrahydrothiophen, DES: Diethylsulfid, Norb: Norbornen, Prop: Propionaldehyd, IsoVS: Isovaleriansäure, IsoVA: Isovalerianaldehyd, 2-EtPh: 2-Ethylphenol; 4-EtPh: 4-Ethylphenol, AcPyr: 2-Acetylpyrazin, BHT: tert.-Butylhydroxytoluol; BHA: tert.-Butylhydroxyanisol.

15

Beispiel 1

Die Odoriermittel wurden in Konzentrationen von 10, 25 und 50 mg/kg Flüssiggas (20,3 % Propan, 78,6 % Butan, 1,1 % andere Kohlenwasserstoffe) geruchlich bezüglich ihres Warngeruchs und ihrer Warnintensität gegen Flüssiggas bewertet, das die gleichen Konzentrationen an Ethylmercaptan bzw. des geruchlosen Diethylphthalats enthielt (Blindwert). Diese Konzentrationen entsprechen den typischen Konzentrationen an Odoriermittel im Flüssiggas.

Die Bewertung erfolgte auf einer Skala von 0 - 10, wobei 0 (geruchlos), 1 (sehr schwach / sehr wenig warnend) und 10 (sehr stark warnend) bedeutet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Dem Industriestandard Ethylmercaptan wurde der Wert 10 gegeben, Diethylphthalat der Wert 0.

Eine Aerosoldose wurde mit Flüssiggas der oben genannten Zusammensetzung und einer entsprechenden Menge an Odoriermittel befüllt. Nach einer Ruhephase von etwa 24 Stunden wurden die odorierten Flüssiggase geruchlich bewertet. Die Versuchsdurchführung erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 20°C) derart, dass aus der Aerosoldose die Gasphase des odorierten Flüssiggases in einen Riechbecher gesprüht wurde und der Gasraum in diesem Riechbecher von einer Gruppe geschulter Prüfer (8 bis 12 Personen) geruchlich bewertet wurde.

Die Ergebnisse für die 3 untersuchten Konzentrationen (10, 25 und 50 mg/kg Flüssiggas) waren weitgehend gleich. Die im Folgenden angegebenen Bewertungen wurden für eine Konzentration von 35 mg/kg Flüssiggas ermittelt.

Tabelle 1 zeigt Referenzen und Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen im Vergleich.

Tabelle 1:

Stoff	Stoff	Me-Ac	Et-Ac	DEP	Bewertung
Ethylmercaptan	100	-	-	-	10
Diethylphthalat		-	-	100	0
Acrylsäureethylester		-	100	-	5
Acrylsäuremethylester		100	-	-	4,5
Acrylsäure-n-butylester	100	-	-	-	3,5
tert.-Butylmercaptan	25	-	-	75	7
Propionaldehyd	100	-	-	-	3
Norbornen	100	-	-	-	3
Isovaleriansäure	100	-	-	-	3,5
Isovaleraldehyd	100	-	-	-	3,5
2-Ethylphenol	100	-	-	-	3
4-Ethylphenol	100	-	-	-	3
2-Acetylpyrazin	100	-	-	-	3,5

Beispiel 2

5

Tabelle 2 zeigt die Bewertungen für Propionaldehyd (Prop) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

Tabelle 2:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	Prop	DEP	Bewertung
-	-	5	-	95	6,5
58	36	5	-	1	7
58	36	5	1	-	8
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9,5
53	32	5	-	10	8
53	32	5	10	-	9
-	-	10	-	90	6,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,5
-	-	20	-	80	7
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
43	27	20	-	10	9
43	27	20	10	-	9,5
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	10

Beispiel 3

Tabelle 3 zeigt die Bewertungen für Norbornen (Norb) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 3:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	Norb	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	9
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,5
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
37	23	20	-	20	9,5
37	23	20	20	-	10

Beispiel 4

Tabelle 4 zeigt die Bewertungen für Isovaleriansäure (IsoVS) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 4:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	IsoVS	DEP	Bewertung
57	35	5	-	3	7,5
57	35	5	3	-	8,5
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9,5
50	30	5	-	15	8
50	30	5	15	-	9
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	9,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	10
46	29	10	-	15	8
46	29	10	15	-	9,5
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
46	29	20	-	7,5	9
46	29	20	7,5	-	9,5
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	10

Beispiel 5

Tabelle 5 zeigt die Bewertungen für 2-Ethylphenol (2-EtPh) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 5:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	2-EtPh	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	8,5
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,0
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,0
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	9,5

Beispiel 6

Tabelle 6 zeigt die Bewertungen für 4-Ethylphenol (4-EtPh) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 6:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	4-EtPh	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	8,5
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,0
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,0
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	9,5

Beispiel 7

Tabelle 7 zeigt die Bewertungen für 2-Acetylpyrazin (AcPyr) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 7:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	AcPyr	DEP	Bewertung
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	8,
53	32	5	-	10	7,5
53	32	5	10	-	8,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	8,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	8
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	8,5

Beispiel 8

Tabelle 8 zeigt die Bewertungen für Isovaleraldehyd (IsoVA) als Komponente C), die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.

5

Tabelle 8:

Et-Ac	Me-Ac	TBM	IsoVA	DEP	Bewertung
57	35	5	-	3	7,5
57	35	5	3	-	8,5
56	34	5	-	5	7,5
56	34	5	5	-	9,5
50	30	5	-	15	8
50	30	5	15	-	8,5
53	32	10	-	5	7,5
53	32	10	5	-	9,5
50	30	10	-	10	8
50	30	10	10	-	9,5
46	29	10	-	15	8
46	29	10	15	-	9,5
48	29	20	-	3	8,5
48	29	20	3	-	9
46	29	20	-	7,5	9
46	29	20	7,5	-	9,5
40	25	20	-	15	9,5
40	25	20	15	-	10

Beispiel 9

Tabelle 9 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel mit jeweils einer Komponente C). Der Anteil der Komponente C) an dem Odoriermittel betrug 5 %, als Antioxidans enthielten die Mischungen 0,5 % BHT.

Tabelle 9:

C) - 5%	Et-Ac	Me-Ac	Bu-Ac	TBM	THM	iPrSH	EtSH
Norbornen	49,5	30	10	5	-	-	-
Norbornen	50,5	34	-	5	2	3	-
2,5-Norbornadien	49,5	36	5	3	-	-	1
2,5-Norbornadien	38	35	15	4,5	-	2	-
Propionaldehyd	35	29,5	23	5	2	-	-
Propionaldehyd	28	50,5	9	3	1	2	1
Isobutyraldehyd	35	35	20	2,5	-	-	2
n-Valeraldehyd	55	36,5	-	-	-	-	3
n-Buttersäure	48,5	34	8	2	2	-	-
Isovaleriansäure	44,5	36	10	4	-	-	-
Isovaleriansäure	59,5	29	-	2	1	2	1
2-Ethylphenol	47,5	34	8	5	-	-	-
2-tert.-Butylphenol	50	41,5	-	-	-	3	-
2-Methoxyphenol	49,5	40	-	3	2	-	-
4-Allylanisol	40	40	9,5	5	-	-	-
2-Methylanisol	50	30	10	2,5	2	-	-
Isovaleraldehyd	55	36,5	-	3	-	-	-
Isovaleraldehyd	55	36,5	-	-	-	-	3
4-Ethylphenol	47,5	34	8	5	-	-	-
4-Ethylphenol	55	36,5	-	3	-	-	-
2,3-Methylethylpyrazin	55	36,5	-	3	-	-	-
2-Acetylpyrazin	50	30	10	2,5	2	-	-
2-Acetylpyrazin	59,5	30	-	2	1	1	1

Beispiel 10

5 Tabelle 10 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel enthaltend Ethylacrylat, Methylacrylat, mindestens eine Komponente C) aus der Gruppe Prop, Norb, IsoVS, 2-EtPh und mindestens eine weitere Komponente C), sowie ein Antioxidans. Die Odoriermittel enthielten von den Komponenten A) 50 % Ethylacrylat und 36 % Methylacrylat, von den Komponenten C) der ersten Spalte 3,3 %. Als Antioxidans enthielten die Mischungen 0,7 % Hydrochinonmonomethylether.

10 **Tabelle 10:**

C) - 3,3%	Prop	Norb	IsoVS	2-EtPh	TBM	THM	iPrSH
Norbornen	5	-	-	-	5	-	-
Norbornen	-	-	-	4	3	-	3
Norbornen	-	-	3	1	4	2	-
2,5-Norbornadien	-	4,5	-	-	4,5	1	-
2,5-Norbornadien	3	2	-	-	5	-	-
Propionaldehyd	-	-	-	4	3	-	2
n-Valeraldehyd	3	1	-	-	4	2	-
n-Buttersäure	-	2	2	1	5	-	-
Isovaleriansäure	-	3	-	2	5	-	-
2-Ethylphenol	2	3	-	-	2	3	-
2-tert.-Butylphenol	-	2	-	2,5	5,5	-	-
2-Methoxyphenol	5	1	-	-	-	-	4
4-Allylanisol	-	2	-	2	4	2	-
2-Methylanisol	-	-	4	1	5	-	-
Isovaleraldehyd	5	-	-	-	-	5	-
Isovaleraldehyd	3	2	-	-	2	-	3
4-Ethylphenol	-	-	3	1	1	5	-
4-Ethylphenol	2	-	-	4	4	-	-
2,3-Methylethylpyrazin	3	2	-	-	2	-	3
2,6-Dimethylpyrazin	-	5	-	-	5	-	-
2-Acetylpyrazin	3	-	-	2	3	1	1
2-Acetylpyrazin	-	5	-	-	5	-	-

Beispiel 11

5 Tabelle 11 zeigt erfindungsgemäße Odoriermittel enthaltend Ethylacrylat, Methylacrylat, mindestens eine Komponente C) aus der Gruppe AcPyr, IsoVA, 4-EtPh und mindestens eine weitere Komponente C), sowie ein Antioxidans. Die Odoriermittel enthielten von den Komponenten A) 50 % Ethylacrylat und 36 % Methylacrylat, von den Komponenten C) der ersten Spalte 3,3 %. Als Antioxidans enthielten die Mischungen 0,7 % BHA.

10 **Tabelle 11:**

C) – 3,3%	AcPyr	IsoVA	4-EtPh	THT	TBM	iPrSH	DES
Norbornen	5	-	-	5	-	-	-
Norbornen	-	-	4	-	3	3	-
Norbornen	-	3	1	2	4	-	-
2,5-Norbornadien	4,5	-	-	-	4,5	-	1
2,5-Norbornadien	3	-	-	2	5	-	-
Propionaldehyd	-	-	5	-	3	2	-
n-Valeraldehyd	-	4	-	2	4	-	-
n-Buttersäure	-	2	1	5	-	-	2
Isovaleriansäure	3	-	2	-	5	-	-
2-Ethylphenol	2	3	-	-	2	-	3
2-tert.-Butylphenol	3	-	2	-	5	-	-
2-Methoxyphenol	5	-	-	1	-	4	-
4-Allylanisol	-	2	2	-	4	-	2
2-Methylanisol	-	4	1	-	5	-	-
Isovaleraldehyd	3	-	-	5	-	-	2
Isovaleraldehyd	-	-	5	3	2	-	-
4-Ethylphenol	5	-	-	5	-	-	-
4-Ethylphenol	2	3	-	-	3	-	2
2,3-Methylethylpyrazin	-	2	2	-	4	-	2
2,3,5-Trimethylpyrazin	5	-	-	5	-	-	-
2-Acetylpyrazin	-	2,5	2,5	2,5	-	2,5	-
2-Acetylpyrazin	-	2	1	3	3	1	-

Beispiel 12

Zur Überprüfung der thermischen Stabilität wurden die odorierten Flüssiggase einmal nach 24h bei 20°C (Frischansatz) und nach 14 Tagen bei 40°C Lagerung (Lagerung) wie in Beispiel 1 beschrieben geruchlich bewertet. Die den Flüssiggasen zugesetzten Mengen an Odoriermittel lag bei 35 mg/kg. Tabelle 12 zeigt die Ergebnisse im Vergleich von Ethylmercaptan und einer erfindungsgemäßen Mischung A bestehend aus 34 % Me-Ac, 55,5 % Et-Ac, 5 % TBM, 5 % Prop und 0,5 % BHT.

10 **Tabelle 12:**

Stoff(e)	Propan	n-Butan	Bewertung Frischansatz	Bewertung Lagerung
EtSH	30	70	10	5
EtSH	70	30	10	4
Mischung A	30	70	9,5	9,5
Mischung A	70	30	9,5	9

Nach der Lagerung hatte sich das odorierte Flüssiggas mit EtSH stark verändert. Der Geruch rief keine Alarmassoziation mehr hervor, da er an gekochtes Kohlgemüse erinnerte.

Selbst nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei 20°C war der Warngeruch der Mischung A in den Propan / n-Butan-Mischungen immer noch hervorragend wahrnehmbar.

20 In den Propan / n-Butan-Mischungen mit Zusatz von EtSH war auch bei der Lagerung bei 20°C nach einigen Wochen ein deutlicher Kohlgeruch festzustellen.

Patentansprüche

1. Mischungen enthaltend

- 5 A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;
- B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₁₂-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- 10 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₁-C₅-Carbonsäuren, der C₁-C₈-Aldehyde, der C₆-C₁₄ Phenole, der C₇-C₁₄-Anisole oder der C₄-C₁₄ Pyrazine;
- D) gegebenenfalls ein Antioxidans.

15

2. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese enthalten:

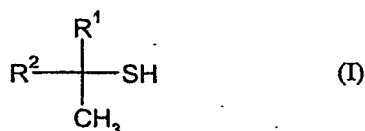
- A) mindestens zwei verschiedene Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester;
- 20 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁-C₈-Mercaptane, der C₄-C₈-Thiophene, der C₂-C₈-Sulfide oder der C₂-C₈-Disulfide;
- C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Norbornene, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₆-C₁₀ Phenole, der C₇-C₁₀-Anisole oder der C₄-C₁₀ Pyrazine;
- 25 D) mindestens ein Antioxidans.

30

3. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese enthalten:

A) Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester sowie gegebenenfalls einen weiteren Acrylsäure-C₁-C₆-alkylester;

5 B) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Thiophen, Tetrahydrothiophen, Dimethylsulfid, Diethylsulfid, Di-n-propylsulfid, Diisopropylsulfid, Dimethyldisulfid, Diethyldisulfid, Di-n-propyldisulfid, Diisopropyldisulfid oder der Mercaptane der Formel (I)



10 wobei

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl, und

15 R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl, Ethyl, iso-Propyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeutet;

20 C) mindestens eine Verbindung aus der Gruppe Norbornen, 2,5-Norbornadien, der C₂-C₅-Carbonsäuren, der C₂-C₅-Aldehyde, der C₁-C₄-monoacylierten Pyrazine, der C₁-C₄-monoalkylierten Phenole;

D) mindestens ein Antioxidans.

4. Mischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese enthalten:

25 A) Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester;

B) tert.-Butylmercaptan;

- C) mindestens einer Verbindung aus der Gruppe Norbornen, Propionaldehyd, Isovaleraldehyd, Isovaleriansäure, 2-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 2-Acetylpyrazin;
- 5 D) mindestens ein Antioxidans.
5. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein Antioxidans enthalten gewählt aus tert.-Butylhydroxytoluol, tert.-Butylhydroxyanisol oder Hydrochinonmono-
- 10 methylether.
6. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen enthalten:
- 15 60-97 Gew.-% der Komponenten A),
1-40 Gew.-% der Komponenten B),
1-40 Gew.-% der Komponenten C)
und 0,05-2 Gew.-% der Komponenten D).
- 20 7. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen enthalten:
- 70-95 Gew.-% der Komponenten A),
2-30 Gew.-% der Komponenten B),
25 2-30 Gew.-% der Komponenten C)
und 0,1-1 Gew.-% der Komponenten D).
8. Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Komponenten B) zu den Komponenten C) im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3 liegt.
- 30

9. Verwendung von Mischungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Odorierung von Flüssiggas.
- 5 10. Flüssiggas enthaltend Mischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. Verfahren zur Odorierung von Flüssiggas, dadurch gekennzeichnet, dass dem Flüssiggas eine Mischung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zugesetzt wird.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung dem Flüssiggas in einer Menge von 5 - 100 mg / kg Flüssiggas zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10L3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11 December 1984 (1984-12-11) column 5, line 50 -column 6, line 30 abstract	1-5,8-12
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030), 6 November 1980 (1980-11-06) & JP 55 104393 A (NIPPON ZEON CO LTD), 9 August 1980 (1980-08-09) cited in the application abstract	1-5,8-12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center;">11 December 2003</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center;">18/12/2003</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center;">Bertin-van Bommel, S</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09325

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 024 (C-043), 13 February 1981 (1981-02-13) & JP 55 149391 A (RIKEN KORYO KOGYO KK), 20 November 1980 (1980-11-20) abstract	1-12
A	FR 754 366 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 6 November 1933 (1933-11-06) page 2, line 20 - line 65	1-12
A	JP 08 060167 A (TOKYO GAS CO LTD; SODA KORYO KK) 5 March 1996 (1996-03-05) abstract	1-12
A	DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ;HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24 February 2000 (2000-02-24) cited in the application column 2, line 20 - line 26; examples	1-12
A	KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), XP008024485 Fuel Gas Sciences page 66, paragraph 2 - paragraph 3	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09325

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4487613	A	11-12-1984	JP 60092396 A	23-05-1985
JP 55104393	A	09-08-1980	NONE	
JP 55149391	A	20-11-1980	JP 1138315 C	11-03-1983
			JP 57025591 B	31-05-1982
FR 754366	A	06-11-1933	BE 395734 A	
			DE 596535 C	04-05-1934
			NL 34989 C	
			NL 36219 C	
JP 08060167	A	05-03-1996	JP 3378673 B2	17-02-2003
DE 19837066	A	24-02-2000	DE 19837066 A1	24-02-2000
			AT 233802 T	15-03-2003
			AU 750863 B2	01-08-2002
			AU 5730899 A	14-03-2000
			BR 9913053 A	08-05-2001
			CA 2340729 A1	02-03-2000
			DE 59904474 D1	10-04-2003
			DK 1109881 T3	14-07-2003
			EE 200100095 A	17-06-2002
			WO 0011120 A1	02-03-2000
			EP 1329495 A2	23-07-2003
			EP 1109881 A1	27-06-2001
			ES 2189476 T3	01-07-2003
			HU 0103084 A2	28-11-2001
			JP 2002523557 T	30-07-2002
			NO 20010691 A	09-02-2001
			PL 346017 A1	14-01-2002
			PT 1109881 T	31-07-2003
			SI 1109881 T1	30-06-2003
			SK 2332001 A3	11-09-2001
			TR 200100463 T2	23-07-2001

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09325

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10L

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, API Data, PAJ, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	US 4 487 613 A (YOSHIDA TAKAO ET AL) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Spalte 5, Zeile 50 - Spalte 6, Zeile 30 Zusammenfassung	1-5,8-12
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 159 (C-030), 6. November 1980 (1980-11-06) & JP 55 104393 A (NIPPON ZEON CO LTD), 9. August 1980 (1980-08-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-5,8-12

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09325

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 024 (C-043), 13. Februar 1981 (1981-02-13) & JP 55 149391 A (RIKEN KORYO KOGYO KK), 20. November 1980 (1980-11-20) Zusammenfassung ----	1-12
A	FR 754 366 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 6. November 1933 (1933-11-06) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 65 ----	1-12
A	JP 08 060167 A (TOKYO GAS CO LTD; SODA KORYO KK) 5. März 1996 (1996-03-05) Zusammenfassung ----	1-12
A	DE 198 37 066 A (RUHRGAS AG ; HAARMANN & REIMER GMBH (DE)) 24. Februar 2000 (2000-02-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 26; Beispiele ----	1-12
A	KNIEBES D V: "Properties of the human olfactory system" IGT "ODORIZATION III" SYMPOSIUM (1992) PROCEEDINGS 59-72 (1993), XP008024485 Fuel Gas Sciences Seite 66, Absatz 2 - Absatz 3 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09325

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4487613	A	11-12-1984 JP 60092396 A	23-05-1985
JP 55104393	A	09-08-1980 KEINE	
JP 55149391	A	20-11-1980 JP 1138315 C	11-03-1983
		JP 57025591 B	31-05-1982
FR 754366	A	06-11-1933 BE 395734 A	
		DE 596535 C	04-05-1934
		NL 34989 C	
		NL 36219 C	
JP 08060167	A	05-03-1996 JP 3378673 B2	17-02-2003
DE 19837066	A	24-02-2000 DE 19837066 A1	24-02-2000
		AT 233802 T	15-03-2003
		AU 750863 B2	01-08-2002
		AU 5730899 A	14-03-2000
		BR 9913053 A	08-05-2001
		CA 2340729 A1	02-03-2000
		DE 59904474 D1	10-04-2003
		DK 1109881 T3	14-07-2003
		EE 200100095 A	17-06-2002
		WO 0011120 A1	02-03-2000
		EP 1329495 A2	23-07-2003
		EP 1109881 A1	27-06-2001
		ES 2189476 T3	01-07-2003
		HU 0103084 A2	28-11-2001
		JP 2002523557 T	30-07-2002
		NO 20010691 A	09-02-2001
		PL 346017 A1	14-01-2002
		PT 1109881 T	31-07-2003
		SI 1109881 T1	30-06-2003
		SK 2332001 A3	11-09-2001
		TR 200100463 T2	23-07-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.